REMARQUES

SUR QUELQUES

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES CORPS CONJUGUÉS;

PAR M. MARCELLIN BERTHELOT.

D'après les travaux de M. H. Kopp et ceux de divers autres savants, il existe entre les points d'ébullition des éthers, des alcools et des acides homologues certaines relations qui permettent de prévoir le point d'ébullition des composés nouveaux appartenant aux mêmes séries.

Des rapports analogues ont été établis entre les volumes spécifiques de ces mêmes composés (1).

Je me propose de montrer ici que ces relations peuvent être généralisées et étendues aux corps conjugués polyatomiques, pourvu qu'on les présente sous une forme un peu

(1) *Voyez* dans Gmelin, *Handbuch der Chemie*, t. I, pages 58, 74 (184?) et tome IV, pages 42 et 50 (1848), les spéculations et les recherches de MM. Le Royer et Dumas, Persoz, Kopp, Rieckher, Schrœder, Ammermüller, Gerhardt, Lœwig, etc., sur les volumes atomiques et sur les points d'ébullition. Voir aussi *Rapport annuel* présenté par Berzelius, le... 1840, p. 13; 1841, page 9; 1842, pages 1 et 282; 1843, page 1; 1845, page 15; 1846, page 22; 1847, page 14 (traduction française). — DUMAS, *Philosophie chimique*. — *Archives des Sciences physiques et naturelles*, tome I, page 1, critique par M. Marignac; *Annuaire de Millon*, 1846, page 819, critique par M. Pierre. *Voir* les recherches ultérieures de MM. Kopp, Pierre, Filhol, Avogrado, Groshans, Schrœder, Kremers, etc., dans *Jahresb.* von J. Liebig et H. Kopp, für 1847 et 1848, pages 40, 60 et 93; für 1849, page 21; für 1850, pages 22 et 56; für 1851, pages 22 et 48; für 1852, page 14; für 1853, page 75; für 1854, page 19. Et Kopp, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCIII, p. 129; tome XCIV, page 257; tome XCV, pages 121, 307; tome XCVI, pages 1, 153, 303 (1855); tome XCVII, page 374; t. XCVIII, pages 265, 367 (1856).

différente : il suffit de comparer les corps qui se combinent et qui s'éliminent avec le corps auquel ils donnent naissance.

J'ai été conduit également à appliquer les mêmes relations au calcul de quelques autres propriétés des éthers, telles que les chaleurs de combustion, les chaleurs spécifiques et les indices de réfraction. Je donnerai les résultats auxquels je suis arrivé. Ces résultats se déduisent pour la plupart des considérations suivantes : Les composés organiques conjugués, analogues aux éthers et aux corps gras, sont formés de deux principes carbonés unis par une affinité faible ; ceux-ci conservent leurs propriétés fondamentales à peine altérées dans l'acte de la combinaison. Aussi les propriétés physiques du corps conjugué peuvent-elles, en général, être calculées approximativement, soit à l'aide des idées applicables aux mélanges, soit en regardant leurs différences comme proportionnelles aux différences des équivalents. On peut d'ailleurs calculer ces propriétés avec une approximation au moins égale à la loi de Dulong et Petit sur les chaleurs spécifiques. Presque toutes les considérations par lesquelles on a cherché à prévoir les propriétés physiques des corps conjugués, reviennent au fond, dans ce qu'elles ont de solide, à envisager les corps générateurs.

I. — *Points d'ébullition.*

Les calculs que je vais indiquer doivent être appliqués seulement à des composés de même condensation et de constitution moléculaire analogue; ils ne sont qu'approximatifs et permettent de prévoir, à 10 ou 15 degrés près, des points d'ébullition compris entre 0 et 360 degrés.

Prenons pour point de départ un composé oxygéné :

1. Un équivalent de ce composé se combine avec 1 équivalent d'un acide monobasique ou corps analogue avec séparation de 2 équivalents d'eau.

La différence entre le point d'ébullition (E) du composé

oxygéné et le point d'ébullition (e) du composé formé sera à peu près la même que celle qui existe entre le point d'ébullition (F) de l'alcool et le point d'ébullition (f) de l'éther formé par ce même acide (1) : $E - e = F - f \pm \alpha$. On peut dire encore : la différence entre le point d'ébullition de cet éther et celui du composé conjugué correspondant sera à peu près la même que celle qui existe entre le point d'ébullition de l'alcool et celle du corps oxygéné. Il est facile de voir que ce second énoncé rentre dans le premier. Exemples :

	Différences.
L'alcool, $C^4H^6O^2$, bout à 78 degrés	67°.
L'éther chlorhydrique, $C^4H^6O^2 + HCl - 2HO$, à 11° (Pierre).	
La glycérine, $C^6H^8O^6$, bout vers 280 degrés. (Berthelot.)	53°.
La monochlorhydrine, $C^6H^8O^6 + HCl - 2HO$, à 227°. (Berth.)	
L'acide phénique, $C^{12}H^6O^2$, bout à 188 degrés. (Kopp.)	52°.
Le chlorure phénique, $C^{12}H^6O^2 + HCl - 2HO$, à 136°. (Sérugh.)	
L'acide acétique, $C^4H^4O^4$, bout à 117 degrés. (Kopp.)	62°.
Le chlorure acétique, $C^4H^4O^4 + HCl - 2HO$, à 55°. (Gerhardt.).	
L'acide butyrique, $C^8H^8O^4$, bout à 163 degrés. (Pierre.)	68°.
Le chlorure butyrique, $C^8H^8O^4 + HCl - 2HO$, à 95°. (Gerhardt.)	
L'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$, bout à 249 degrés. (Kopp.)	53°.
Le chlorure benzoïque, $C^{14}O^6O^4 + HCl - 2HO$, à 196°. (Kopp.)	
L'alcool, $C^4H^6O^2$, bout à 78 degrés	8°.
L'éther iodhydrique, $C^4H^6O^2 + HI - 2HO$, bout à 70°. (Pierre.)	
L'alcool allylique, $C^6H^6O^2$, bout à 103°. (Cahours et Hoffmann.)	2°.
L'éther allyliodhydrique, $C^6H^6O^2 + HI - 2HO$, à 101°. (B. et L.)	
L'alcool, $C^4H^6O^2$, bout à 78 degrés	42°.
L'éther, $C^4H^6O^2 + C^4H^6O^2 - 2HO$, bout à 36 degrés	
L'alcool allylique, $C^6H^6O^2$, bout à 103 degrés	40°,5.
L'éther allyléthylique, $C^6H^6O^2 + C^4H^6O^2 - 2HO$, à 62°,5. (B. et L.)	
L'alcool, $C^4H^6O^2$, bout à 78 degrés	15°,5
L'éther allyléthylique, $C^4H^6O^2 + C^6H^6O^2 - 2HO$, à 62°,5	
L'alcool allylique, $C^6H^6O^2$, bout à 103 degrés	17°.
L'éther allylique, $C^6H^6O^2 + C^6H^6O^2 - 2HO$, vers 86°. (B. et L.).	

(1) Cet énoncé est très analogue à celui de Rieckher.

Au lieu de comparer un corps oxygéné et son dérivé, il est préférable de comparer entre eux deux corps conjugués de même ordre, deux éthers par exemple, car les résultats sont d'autant plus probables que l'on compare des corps plus analogues :

	Différences.
L'éther chlorhydrique, $C^4 H^5 Cl$, bout à 11 degrés............	59°.
L'éther iodhydrique, $C^4 H^5 I$, bout à 70 degrés................	
L'éther amylchlorhydrique, $C^{10} H^{11} Cl$ bout à 104 degrés. (Kopp.)	44°.
L'éther amyliodhydrique, $C^{10} H^{11} I$, bout à 148 degrés. (Kopp.)..	
Le chlorure phénique, $C^{12} H^5 Cl$ bout à 136 degrés............	54°.
L'iodure phénique, $C^{12} H^5 I$, vers 190 degrés. (Sérugham.).....	

Il serait inutile de multiplier ces exemples, ils rentrent pour la plupart dans les relations de Kopp.

Je ferai seulement remarquer que ces diverses relations sont principalement applicables aux composés ternaires de carbone, d'hydrogène et d'oxygène; d'ailleurs elles ne se vérifient plus aussi bien quand on les applique soit aux corps dont l'équivalent est très-faible, soit aux corps dont l'équivalent est très-élevé.

C'est ce qu'il est facile de vérifier en étudiant les composés qui renferment plus de 14 ou 16 équivalents de carbone; leurs points d'ébullition sont souvent beaucoup plus voisins les uns des autres que ne l'indiquerait le calcul. Au contraire, les composés méthyliques, dont l'équivalent est très-faible, sont fréquemment ou gazeux ou beaucoup plus volatils qu'on ne pourrait l'induire de leurs relations avec les composés alcooliques.

2. A 1 équivalent d'un corps oxygéné se combinent 2 équivalents d'un acide monobasique ou corps analogue, avec séparation de 4 équivalents d'eau; la différence qui existe entre le point d'ébullition du composé formé et le point d'ébullition du composé correspondant, formé par un seul équivalent du même acide, est à peu près la même que celle qui existe entre le point d'ébullition de l'alcool

et le point d'ébullition de l'éther formé par le même acide. Ce cas rentre donc dans le précédent. On peut encore dire que la différence qui existe entre le point d'ébullition du corps oxygéné et le point d'ébullition du composé qu'il forme avec 2 équivalents d'acide est double de celle qui existe entre le point d'ébullition de l'alcool et le point d'ébullition de l'éther formé par le même acide. Voici tous les exemples que je connais :

	Différenc
L'alcool, $C^4H^6O^2$, bout à 78 degrés..........................	67°.
L'éther chlorhydrique, $C^4H^6O^2 + HCl - 2HO$, bout à 11°....	
La monochlorhydrine, $C^6H^8O^6 + HCl - 2HO$, bout à 227°...	49°.
La dichlorhydrine, $C^6H^8O^6 + 2HCl - 4HO$, à 178°. (B.).....	
L'alcool, $C^4H^6O^2$, bout à 78 degrés..........................	37°.
L'éther bromhydrique, $C^4H^6O^2 + HBr - 2HO$, à 41°. (P.)...	
La glycérine, $C^6H^8O^6$, bout vers 280 degrés	61 : 2 = 3
La dibromhydrine, $C^6H^8O^6 + 2HBr - 4HO$, à 219°. (B. et L.)	
Le glycol, $C^4H^6O^4$, bout vers 195 degrés. (Wurtz.)...........	63 : 2 = 3
Le bromure d'éthylène, $C^4H^6O^4 + 2HBr - 4HO$, à 132°. (Pierre.)	
L'alcool, $C^4H^6O^2$, bout à 78 degrés..........................	4°.
L'éther acétique, $C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 - 2HO$, à 74°. (Pierre.)....	
La glycérine, $C^6H^8O^6$, bout vers 280 degrés.................	5 : 2 = 2
La diacétine, $C^6H^8O^6 + 2C^4H^4O^4 - 4HO$, bout à 275° (B.)....	
Le glycol, $C^4H^6O^4$, bout vers 195 degrés......................	10 : 2 =
Le glycol diacétique, $C^4H^6O^4 + 2C^4H^4O^4 - 4HO$, à 185°. (Wurtz.)	
L'acide acétique, $C^4H^4O^4$, bout à 117 degrés..................	43°.
L'éther acétique, $C^4H^4O^4 + C^4H^6O^2 - 2HO$, bout à 74 degrés..	
La glycérine, $C^6H^8O^6$, bout vers 280 degrés.................	89 : 2 = 4
La diéthyline, $C^6H^8O^6 + 2C^4H^6O^2 - 4HO$, bout à 191 degrés (B.).	
Le glycol, $C^4H^6O^4$, bout vers 195 degrés......................	90 : 2 =
L'acétal (glycol diéthylique), $C^4H^6O^4 + 2C^4H^6O^2 - 4HO$, bout vers 105 degrés. (Stass.)...........................	

Le point d'ébullition du méthylal (méthylglycol diméthylique) s'accorde également avec ce qui précède, si l'on admet que le point d'ébullition du méthylglycol serait situé

vers 195° — 20° = 175. En effet :

L'acide acétique, $C^4H^4O^4$, bout à 117 degrés..............	61°.
L'éther méthylacétique, $C^4H^4O^4 + C^2H^4O^2 - 2HO$, bout à 56°..	
Le méthylglycol, $C^2H^4O^4$, par hypothèse à 175 degrés.........	133:2=66,5
Le méthylal, $C^6H^8O^4 = C^2H^4O^4 + 2C^2H^4O^2 - 4HO$, à 42°. (Malag.)	(1)

3. A un équivalent d'un corps oxygéné se combinent 3 équivalents d'un acide monobasique ou corps analogue avec séparation de 6 équivalents d'eau; la différence entre le point d'ébullition du composé formé et le point d'ébullition du composé correspondant formé par 2 équivalents du même acide est la même que celle qui existe entre le point d'ébullition de l'alcool et le point d'ébullition de l'éther formé par le même acide. Ce cas rentre dans le premier. On peut dire encore que la différence qui existe entre le point d'ébullition du composé formé par 3 équivalents d'acide et le point d'ébullition du corps oxygéné est triple de la différence qui existe entre le point d'ébullition de l'alcool et le point d'ébullition de l'éther formé par le même acide.

Voici tous les exemples que je connais :

(1) De même :

L'éther méthylique, $C^4H^6O^2$ bout à − 21° (B.).	1 degré.
L'éther méthylchlorhydrique, $C^2H^3Cl = C^4H^6O^2 + HCl - C^2H^4O^2$, bout à − 22° (B.).	
Le méthylal, $C^6H^8O^4$, bout à 42 degrés.	11,5 : 2=5,7
L'éther méthylchlorhydrique chloré, $C^2H^2Cl^2 = C^6H^8O^4 + 2HCl - 2C^2H^4O^2$? bout à 30°,5 (Regnault.)	

Mais pour que ce rapprochement eût une valeur réelle, il faudrait prouver que les deux derniers corps appartiennent à la même série.

	Différences
L'alcool, $C^4H^6O^2$, bout à 78 degrés..........................	37°.
L'éther bromhydrique, $C^4H^6O^2 + HBr - 2HO$, bout à 41°.....	
La dibromhydrine, $C^6H^8O^6 + 2HBr - 4HO$, à 219 degrés....	39°.
La tribromhydrine, $C^6H^8O^6 + 3HBr = 6HO$, vers 180°. (B. et L.)	
Ou bien encore	
La glycérine, $C^6H^8O^6$, bout vers 280 degrés..................	100:3=33,
La tribromhydrine, $C^6H^8O^6 + 3Br - 6HO$, bout vers 180°....	
L'alcool, $C^4H^6O^2$, bout à 78 degrés..........................	15°,5.
L'éther allyléthylique, $C^4H^6O^2 + C^6H^6O^2 - 2HO$, à 62°,5	
La glycérine, $C^6H^8O^6$, bout vers 280 degrés....	48 : 3 = 1
La triallyline, $C^6H^8O^6 + 3C^6H^6O^2 - 6HO$, à 232°. (B. et L.)....	
L'éther chlorhydrique, C^4H^5Cl, bout à 11 degrés.............	24°.
L'éther ordinaire, $C^8H^{10}O^2 = C^4H^5Cl + C^4H^6O^2 - HCl$, à 36°..	
Le chloroforme, C^2HCl^3 (trichlorhydrine méthylique?) à 63°. (P.)	85 : 3 = 2
La triéthyline méthylique, $C^{14}H^{16}O^6 = C^2H^3Cl^3 + 3C^4H^6O^2 - 3HCl$, bout à 146 degrés. (Kay.)...........................	
Le protochlorure de phosphore, PCl^3, bout à 78 degrés. (Pierre.)	113 : 3 = 3
L'éther phosphoreux, $PCl^3 + 3C^4H^6O^2 - 3HCl$, à 191°. (Railton.)	
Le chlorure de silicium, $SiCl^3$, bout à 59 degrés. (Pierre.)	106 : 3 = 3
L'éther silicique, $SiCl^3 + 3C^4H^6O^2 - 3HCl$, à 165°. (Ebelmen.)	(1)

On pourrait calculer de même le point d'ébullition des composés formés par plusieurs acides différents; il serait facile d'étendre ces calculs aux séries formées par plus de 3 équivalents d'acide, mais cette généralisation serait à présent sans objet.

4. Les relations précédentes peuvent être renversées;

(1) L'exemple du chlorure de silicium et de l'éther silicique doit être pris avec réserve, car leurs formules représentent 3 volumes de vapeur, tandis que toutes les autres correspondent à 4 volumes. Le point d'ébullition, 75 degrés, de l'éther chlorhydrique bichloré $C^4H^3Cl^3$ s'accorde également approximativement avec les considérations précédentes, et tendrait à assimiler ce corps à la trichlorhydrine éthylique. Il en est de même de la triacétine éthylique volatile au-dessus de 250 degrés, signalée récemment par M. Wurtz.

c'est-à-dire, connaissant le point d'ébullition d'un composé chlorhydrique ou acétique, ou de tout autre, on peut calculer le point d'ébullition du composé oxygéné dont il dérive. On peut également passer du point d'ébullition d'un composé chlorhydrique au point d'ébullition du composé acétique correspondant par exemple : il suffit de généraliser la relation qui existe entre l'éther chlorhydrique et l'éther acétique, etc.

5. Si on enlève à un corps 2 équivalents d'eau, le point d'ébullition s'abaisse de 100 à 110 degrés environ (1), toutes choses égales d'ailleurs. Exemples :

	Différences.
L'alcool amylique, $C^{10}H^{12}O^2$, à 132 degrés. (Cahours.).........	97°.
L'amylène, $C^{10}H^{10}$, vers 35 degrés. (Frankland.).............	
La glycérine, $C^6H^8O^6$, vers 280 degrés.	225 : 2
L'acroléine, $C^6H^4O^2$, bout vers 55 degrés. (Redtenbacher.)....	= 112,5
La monobromhydrine, $C^6H^7BrO^4$ (point calculé), vers 243 degrés.	105°.
L'épibromhydrine, $C^6H^5BrO^2$, bout à 138 degrés.............	
La monochlorhydrine, $C^6H^7ClO^4$, bout à 227 degrés.........	102°.
L'épichlorhydrine, $C^6H^5ClO^2$, bout vers 125 degrés. (B.)......	

Si l'équivalent des corps est très-élevé, cette différence diminue.

6. On peut à l'aide de ces relations calculer le point d'ébullition de l'éther allyliodhydrique et celui de l'alcool allylique, en prenant celui du bromure de propylène pour point de départ. En effet, le bromure de propylène bout à 145, donc le propylglycol, qui en diffère par l'élimination de 2HBr remplacés par 4HO, doit bouillir vers $145 + 2.37 = 219°$, et l'iodure de propylène (2HBr remplacé par 2HI) vers $145 + 2.31 = 207°$.

Donc l'alcool allylique doit bouillir vers $219 - 110 = 109$,
il bout à 103 degrés,
et l'éther allyliodhydrique vers $207 - 110 = 97$,
il bout à 101 degrés.

(1) *Voyez* Schrœder dans Gmelin, *Handbuch der Chemie*, tome IV, page 53 (1848).

De l'ensemble des relations qui précèdent on peut en conclure un grand nombre d'autres ; j'en citerai deux exemples : la fixation de HCl doit élever le point d'ébullition d'un corps de 110 — 66 = 44 degrés environ (1).

L'essence de térébenthine, $C^{20}H^{16}$, bout à 161 degrés. (Berthelot.) Son monochlorhydrate solide, $C^{20}H^{16}HCl$, à 206 degrés. (B.)..	45°.
L'amylène, $C^{10}H^{10}$, bout vers 35 degrés...................... L'éther amylchlorhydrique, $C^{10}H^{11}Cl$, bout à 102 degrés. (P.).	67°.
Le caprylène, $C^{16}H^{16}$, bout à 125 degrés. (Bouis.)............ L'éther caprylchlorhydrique, $C^{16}H^{17}Cl$, à 175 degrés. (Bouis.)..	50°.

La fixation de HBr doit élever le point d'ébullition d'un corps de 110 — 37 = 73 degrés environ :

L'éther allylbromhydrique, C^6H^3Br, bout vers 62°. (Cahours.)... Le bromure de propylène, $C^6H^6Br^2$, bout à 145 degrés........	83°.
Le propylène bibromé, $C^6H^4Br^2$, bout à 120 degrés. (Cahours.). Le bromure de propylène bromé, $C^6H^5Br^3$, à 192°. (Cahours.)..	72°.
L'amylène, $C^{10}H^{10}$, bout vers 35 degrés .... L'éther amylbromhydrique, $C^{10}H^{11}Br$, bout à 119°. (Pierre.)...	84°.
Le caprylène, $C^{16}H^{16}$, bout à 125 degrés.................... L'éther caprylbromhydrique, $C^{16}H^{17}Br$, bout vers 190°. (Bouis.).	65°.

7. On peut remarquer que l'abaissement du point d'ébullition d'un corps produit par l'élimination de 2 équivalents d'eau, s'applique également aux composés formés par l'union de deux autres corps avec élimination de 2 équivalents d'eau ; on ajoute les nombres E, f, qui expriment les points d'ébullition de ces deux corps et on en retranche 110 ou 120 degrés : $E + f - 120 = F$.

Soit, en effet, l'éther acétique formé par l'union de l'acide acétique et de l'alcool avec élimination de 2HO :

(1) 110 répond à la fixation de 2HO ; 66 est la différence entre le point d'ébullition de l'alcool et celui de l'éther chlorhydrique.

L'acide acétique bout à.	117°	= E.
L'alcool bout à.	78	= *f*.
	195	
L'éther acétique bout à.	74	= F.
Différence. . .	121	
L'acide butyrique bout à. . .	163	= E.
L'alcool bout à.	78	= *f*.
	241	
L'éther butyrique bout à. . .	119 (Pierre).	= F.
Différence. . .	122	

Il suffit que cette relation empirique soit vérifiée dans un ou deux cas particuliers pour qu'elle s'étende à tous les éthers, d'après les rapports établis par Kopp. Par suite elle embrasse les diverses généralisations développées ci-dessus (1).

8. Je vais même indiquer une conséquence assez singu-

(1) Voici quelques applications de cette formule approximative aux composés chlorés envisagés comme des éthers polyatomiques; j'indiquerai tous les exemples que je connais d'éthers chlorés volatils sans décomposition.

(*a*) Le chloréthéral de Darcet, $C^8 H^8 Cl^2 O^2$, peut être regardé comme l'éther du glycol monochlorhydrique $C^4 H^5 Cl O^2$. Or ce dernier corps devrait bouillir vers le milieu de l'intervalle des températures d'ébullition du glycol et du chlorure d'éthylène, c'est-à-dire vers $\frac{195+82}{2} = 138°$, et son éther vers 2.138 — 110 = 168 degrés; or il bout à 180 degrés.

(*b*) L'éther méthylique monochloré, $C^4 H^4 Cl^2 O^2$, peut être regardé comme l'éther d'un composé analogue $C^2 H^3 Cl O^2$; or ce corps devrait bouillir à 66 degrés environ au-dessus du chlorure de méthyle monochloré, c'est-à-dire vers 97 degrés, et son éther vers 2,97 — 110 = 84; il bout à 105 degrés.

(*c*) L'éther méthylique bichloré, $C^4 H^2 Cl^4 O^2$, peut être dérivé du chloroforme; il représenterait l'éther de la dichlorhydrine méthylique $C^2 H^2 Cl^2 O^2$; or ce corps devrait bouillir à 66 degrés au-dessus du chloroforme, c'est-à-dire vers 129 degrés, et son éther vers 2.129 — 110 = 118 degrés, il bout vers 130 degrés.

(*d*) L'éther méthylique trichloré, $C^2 Cl^3 O$, s'il représentait 2 volumes, pourrait être regardé comme l'éther du composé $C^2 H Cl^3 O^2$ dérivé du perchlorure de carbone $C^2 Cl^4$; $C^2 H Cl^2 O^2$ devrait bouillir à 78 + 66 = 144, et son éther à 2.144 — 110° = 178. Mais $C^2 Cl^3 O$ représente 4 volumes: son point d'ébullition sera donc situé vers $\frac{178}{2} = 79°$. Ce corps bout vers 100 degrés.

(*e*) L'éther méthylacétique trichloré de Laurent, $C^6 H^3 Cl^3 O^4$, peut être regardé comme un composé tétratomique correspondant au perchlorure de

lière qui se déduit de cette relation empirique; elle conduit à une formule générale qui comprendrait toutes les autres. On a vu plus haut que la différence entre les points d'ébullition des corps d'une même série est à peu près constante, si la différence entre leurs équivalents est constante : $E - e = F - f \pm \alpha$; d'où l'on tire : $E + f - e = F \pm \alpha$; c'est-à-dire, donnant à l'équation transformée une signification physique, on en conclut que le point d'ébullition d'un corps conjugué est sensiblement égal à la somme des points d'ébullition des corps générateurs diminuée du point d'ébullition du corps éliminé.

Exemples : (*a*) l'éther valérique peut être regardé comme formé par la réaction de l'acide valérique sur l'éther acétique avec élimination d'acide acétique :

L'éther acétique bout à......	74°	$= E$;
L'acide valérique bout à.....	175	$= f$;
	249	
L'acide acétique bout à......	117	$= e$;
	132	$= F \pm \alpha$;
Or l'éther valérique bout à...	133,5	$= F$.

Cette relation s'applique aux divers éthers de la même manière.

(*b*) L'acide acétique anhydre peut être regardé comme formé par l'union de 2 équivalents d'acide acétique avec séparation de 2 équivalents d'eau :

Or l'ac. acétique bout à $117 \times 2 =$	234	$= E + f$;
L'eau bout à..............	100	$= e$;
	134	$= F \pm \alpha$;
L'acide acétique anhydre bout à	137 (K.)	$= F$.

carbone (pourvu que le chlore n'ait pas agi sur l'acide acétique)

$$C^6 H^3 Cl^3 O^4 = C^2 Cl^4 + C^4 H^4 O^4 - H Cl.$$

Or l'éther acétique $C^8 H^8 O^4 = C^4 H^5 Cl + C^4 H^4 O^4 - H Cl$, bout à 63 degrés au-dessus de l'éther chlorhydrique.

Donc $C^6 H^3 Cl^3 O^4$ doit bouillir à $78 + 63 = 141$.

Or il bout vers 145 degrés.

Mais ces applications se rattachent à une manière spéciale et non encore démontrée par l'expérience d'envisager la constitution des composés chlorés.

L'amylène bout vers.....	35°	$= E$;
L'eau.................	100	$= f$;
	135	$= E + f \pm \alpha$;
L'alcool amylique à.....	132	$= F$.

(*d*) Si l'on calcule de même le point d'ébullition d'un éther en le représentant au moyen d'un acide uni à l'alcool avec séparation d'eau, on trouvera entre le calcul et l'expérience une différence sensiblement constante de $20^\circ = \alpha$.

Peut-être pourrait-on rattacher cette formule à la considération des quantités totales de chaleur nécessaires pour faire prendre aux corps l'état gazeux; mais comme je ne puis la justifier par des considérations physiques certaines, je croirais manquer à la prudence en m'étendant plus longtemps sur des hypothèses.

9. Quoi qu'il en soit, et sans prétendre discuter ici complétement la question, je rappellerai que tous les rapports qui précèdent doivent être regardés surtout comme empiriques et propres à fournir des approximations utiles dans la pratique; ils ne sauraient constituer une loi proprement dite, mais ils en sont l'indice. Alors même qu'ils seraient l'expression d'une loi réelle, on ne doit pas espérer en déduire des résultats absolus, pour divers motifs : en effet, le point d'ébullition d'un corps dépend de plusieurs variables distinctes de son équivalent : d'une part, il change avec la pression; or, les tensions de vapeur et par suite les points d'ébullition correspondants paraissent varier avec la température suivant des lois individuelles; d'autre part, la température d'ébullition des corps, tels que l'eau, qui prennent immédiatement une densité de vapeur proportionnelle à leur équivalent, ne saurait être comparable à la température d'ébullition des corps, tels que l'acide acétique, qui ne prennent l'état gazeux parfait qu'à une température beaucoup plus haute. Enfin, l'état moléculaire des corps exerce une grande influence sur le point d'ébullition : c'est ainsi que le carbure

principal de l'essence du pin maritime
bout à........................... 161 degrés (B.)
et l'isotérébenthène bout à........... 177 degrés (B.)
Différence..... 16

Or, ces deux carbures sont isomères et doués de propriétés physiques et chimiques presque identiques, et cependant la différence qui existe entre leurs températures d'ébullition est du même ordre de grandeur que les écarts signalés précédemment entre les résultats du calcul et ceux de l'expérience.

II. — *Volumes spécifiques.*

On peut développer de la même manière les différences qui existent entre les volumes spécifiques des éthers et les étendre aux corps conjugués polyatomiques. Mais ces relations paraissent se rattacher à des principes plus généraux, que je signalerai également ici.

Quand deux ou plusieurs corps se combinent, la somme des volumes qu'ils occupaient d'abord éprouvera une contraction ou une dilatation d'autant plus faible qu'il s'agira d'affinités moins actives et exercées entre corps analogues entre eux. C'est précisément le cas des combinaisons organiques conjuguées. Ainsi, le volume d'un composé tendra à être égal à la somme des volumes des corps générateurs diminués du volume des corps éliminés : $V = v + v' - v'' \pm \alpha$. Remarquons d'ailleurs que ces divers volumes sont proportionnels au quotient de l'équivalent des corps par leurs densités respectives : on sait que ce quotient est appelé volume spécifique.

Voici quelques exemples propres à montrer la généralité de cette relation. Ils portent sur des densités comprises entre 0,7 et 2,4.

Le volume spécifique de l'éther (1) :

$$\left\{ \begin{array}{l} C^4H^5O = C^4H^6O^2 - HO; \\ C^8H^{10}O^2 = 2\,C^4H^6O^2 - 2\,HO; \end{array} \right.$$

(1) J'emprunte cet exemple à M. Kopp.

Est représenté par le nombre.	106 = V	106,0
Or le volume spécifique de l'alcool = 62 × 2 =	124 = $v + v'$	
Et le volume spécifique de l'eau =	19 = v''	
	105 = V ± α	105,0

Le volume spécifique de l'éther acétique, $C^8H^8O^4 = C^4H^4O^4 + C^4H^6O^2 - 2HO$, est représenté (K.) par le nombre.	107,4 = V	107,4
Or le volume spécifique de l'alcool (K.).	62,2 = v	
Celui de l'acide acétique (K.).	63,5 = v'	
	125,7	
Le volume spécifique de l'eau.	18,8 = v''	
	106,9 = V ± α	106,9

Cette vérification entraîne l'application de la formule à tous les éthers, d'après les relations établies par Kopp entre ces corps.

Le volume spécifique de l'acide acétique anhydre $\left\{ \begin{array}{l} C^2H^3O^3 = C^4H^4O^4 - HO \\ C^8H^6O^6 = 2C^4H^4O^4 - 2HO \end{array} \right\}$ est représenté (K.) par le nombre.	109,9	109,9
Or le vol. sp. de l'ac. acét. hydraté, 63,5 × 2 =	127,0	
Le volume spécifique de l'eau.	18,8	
	108,2	108,2

		Différenc.
Le vol. spéc. de l'éther chlorhydrique, $C^4H^6O^2 + HCl - 2HO$, (K.).	71,2	9,2
Celui de l'alcool, $C^4H^6O^2$, (K.).	62,2	
Le volume spéc. du chlorure acétique, $C^4H^4O^4 + HCl - 2HO$, (K.).	75,2	11,7
Celui de l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, (K.).	63,5	
Le vol. spéc. du chlorure benzoïque, $C^{14}H^6O^4 + HCl - 2HO$, (K.).	137,8	10,9
Celui de l'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$, (K.).	126,9	

Dans les exemples qui précèdent, on compare les volumes spécifiques des corps rapportés à la température de leur ébullition. Voici d'autres cas dans lesquels cette comparaison s'effectue à l'aide des densités prises à la température ordinaire, ce qui est moins exact.

		Différences.
vol spéc. de l'éther chlorhydrique, $C^4H^6O^2 + HCl - 2HO$, à 11 degrés	71,2	13,6
volume spéc. de l'alcool, $C^4H^6O^2$ (D = 0,798 à 14°. K.)	57,6	
vol. spéc. de la monochlorhydrine, $C^6H^8O^6 + HCl - 2HO$, (D = 1,31, B.)	84,4	12,5
vol. sp. de la glycérine, $C^6H^8O^6$. (D = 1,28 à 15°, Pelouze)	71,9	
vol. spéc. de la dichlorhydrine, $C^6H^8O^6 + 2HCl - 4HO$ (D = 1,37, B.)	94,4	22,5 : 2
volume spécifique de la glycérine, $C^6H^8O^6$	71,9	= 11,2

vol. sp. de l'éther bromhydrique, $C^4H^6O + HBr - 2HO$, (D = 1,473 à 0 degré, P.)	74,0	27,5
volume spécifique de l'éther, $C^4H^6O^2 + C^4H^6O^2 - 2HO$, (D = 0,729 à 7 degrés, K.)	101,5	
vol. spéc. de la dibromhydrine, $C^6H^8O^6 + 2HBr - 4HO$, (D = 2,11, B. et L.)	103,3	57,6 : 2
volume spéc. de la diéthyline, $C^6H^8O^6 + 2C^4H^6O^2 - 4HO$, (D = 0,92, B.)	160,9	= 28,8
volume spécifiq. du bromure d'éthylène, $C^4H^4Br^2 = C^4H^6O^4 + 2HBr - 4HO$, (D = 2,163 à 21 degrés, P.)	86,9	56,8 : 2
volume spécifique de l'acétal (glycol diéthylique), $C^4H^6O^4 + 2C^4H^6O^2 - 4HO$, (D = 0,821 à 22 degrés, Stass)	143,7	= 28,4

volume spécifique de l'éther chlorhydrique, C^4H^5Cl	71,2	30,3
vol. spécifique de l'éther, $C^4H^5Cl + C^4H^6O^2 - HCl$	101,5	
vol. sp. du chloroforme, C^2HCl^3 (D = 1,500 à 15°, Grégory)	80,0	85 : 3
volume spécifique de la triéthyline méthylique, $C^2HCl^3 + 3C^4H^6O^2 - 3HCl$ (D = 0,896, Kay)	165,0	= 28.3

Le volume spécifique de la dibromhydrine, $C^6H^6Br^2O^2$	103,3	18,5
Le volume spécifique de l'épibromhydrine, $C^6H^5BrO^2$, (D = 1,615 à 16 degrés, B. et de L.)	84,8	
Le volume spécifique du bromure de propylène, $C^6H^6Br^2$ (D = 1,974)	102,3	20,1
Le volume spécifique de l'éther allylbromhydrique, C^5H^5Br (D = 1,472)	82,2	
Le volume spécifique du bromure de propylène bromé, $C^6H^5Br^3$ (D = 2,336, Cahours)	120,3	22,8
Le volume spécifique du propylène bibromé, $C^6H^4Br^2$ (D = 1,950, Cahours)	97,5	

Calcul direct.

Le vol. spécifique de la monacétine, $C^6H^8O^6 + C^4H^4O^4 - 2HO$ (D = 1,20, B.)	112,0	112,0
Or le volume spécifique de la glycérine	71,9	
Le vol. spéc. de l'ac. acétique (D = 1,062 à 17°, K.) ..	56,5	
	128,4	
Le volume spécifique de l'eau	18,0	
	110,4	110,4
Le vol. spéc. de la diacétine, $C^6H^8O^6 + 2C^4H^4O^4 - 4HO$ (D = 1,184 à 16 degrés, B.)	149,0	149,0
Or le volume spécifique de la glycérine	71,9	
Le volume spécifique de $2C^4H^4O^4$	113,0	
	184,9	
Le volume spécifique de 4HO	36,0	
	148,9	148,9
Le vol. sp. de la triacétine, $C^6H^8O^6 + 3C^4H^4O^4 - 6HO$ (D = 1,174 à 8 degrés, B.)	186,0	186,0
Or le volume spécifique de la glycérine	71,9	
Le volume spécifique de $3C^4H^4O^4$	169,5	
	241,4	
Le volume spécifique de 6HO	54,0	
	187,4	187,4

Le v. sp. de la monobutyrine, $C^6H^8O^6 + C^8H^8O^4 - 2HO$ (D = 1,088 à 17 degrés, B.)............... ...	149,0	149,0
Or le volume spécifique de la glycérine.............	71,9	
Le vol. spéc. de $C^8H^8O^4$ (D = 0,974 à 15 degrés, K.).	90,3	
	162,2	
Le volume spécifique de 2 HO......................	18,0	
	144,2	144,2

Le vol. spécifique de la tributyrine, $C^6H^8O^6 + 3C^8H^8O^4 - 6HO$, (D = 1,056 à 8 degrés, B.)...........	286,0	286,0
Or le volume spécifique de la glycérine.............	71,9	
Le volume spécifique de $3C^8H^8O^4$..................	270,9	
	342,8	
Le volume spécifique de 6 HO......................	54,0	
	288,8	288,8

Le vol. spécifiq. de la monovalérine, $C^6H^8O^6 + C^{10}H^{10}O^4 - 2HO$, (D = 1,100 à 16 degrés, B.)..........	160,0	160,0
Or le volume spécifique de la glycérine..............	71,9	
Le volume spécifique de $C^{10}H^{10}O^4$ (D = 0,938 à 20°, K.).	108,8	
	180,7	
Le volume spécifique de 2 HO......................	18,0	
	162,7	162,7

Le vol. spéc. de la monobenzoïcine, $C^6H^8O^6 + C^{14}H^6O^4 - 2HO$, (D = 1,228 à 16 degrés, B.)...........	159,7	159,7
Or le volume spécifique de la glycérine..............	71,9	
Le volume spéc. de $C^{14}H^6O^4$ (D = 1,084 à 121°, K.)..	112,6	
	184,5	
Le volume spécifique de 2 HO......................	18,0	
	166,5	166,5

Ces exemples comprennent à peu près tous les cas connus relatifs aux composés polyatomiques ; ils montrent dans

quelles limites se vérifient les relations signalées plus haut. D'ailleurs la connaissance du volume spécifique d'un corps conduit immédiatement à sa densité. On peut calculer ainsi la densité d'un composé organique à $\frac{1}{20}$ près de sa valeur réelle et souvent avec une approximation beaucoup plus grande. On ne saurait d'ailleurs prétendre à plus d'exactitude, car l'hypothèse fondamentale ne peut être regardée comme vraie d'une manière absolue; et le volume spécifique varie avec l'état moléculaire et avec la température. D'ailleurs les expériences comportent des erreurs inévitables, surtout au point de vue de la pureté des corps.

L'étendue des variations qui peuvent résulter des états moléculaires nous est révélée, entre autres, par le fait suivant : La densité du carbure fondamental de l'essence du pin maritime est égal à 0,864 (B.), tandis que la densité de l'isotérébenthène, carbure isomère, doué de propriétés physiques et chimiques semblables, est égale à 0,843 : la différence est égale au $\frac{1}{40}$ de la densité.

Quant à l'influence de la température, M. Kopp a essayé de s'y soustraire en comparant les volumes des corps à la température de leurs points d'ébullition. Les résultats ainsi obtenus sont généralement plus voisins des résultats observés; mais, comme l'a fait observé M. Pierre, ceci suppose entre les tensions de vapeur des corps et entre leurs coefficients de dilatation l'existence de certaines relations peu probables, si ce n'est peut-être d'une manière approximative et analogue à la loi de Dalton.

On pourrait cependant concevoir les volumes spécifiques d'une manière indépendante de la température. En effet, les corps ne sauraient se contracter sans limite sous l'influence du refroidissement : il paraît nécessaire que leur volume tende vers une limite fixe et déterminée, indépendante de la température. Ce serait cette limite idéale qu'il faudrait connaître et prendre pour base des compa-

raisons. Mais on ne connaît aujourd'hui aucun moyen certain pour la déterminer.

Malgré les incertitudes qui résultent des causes indiquées ci-dessus, il est très-probable que les volumes spécifiques des composés organiques sont liés entre eux par une loi physique analogue à celle de Dulong et Petit; la formule que j'ai indiquée me paraît répondre au premier terme d'une série, dans le sens le plus exact du mot : elle se vérifie avec une approximation au moins égale à la loi relative aux chaleurs spécifiques des corps simples. On sait en effet que les résultats auxquels conduit la loi de Dulong s'écartent les uns des autres d'un dixième environ de leur valeur absolue; cet écart résulte de causes faciles à concevoir.

III. — *Chaleurs spécifiques.*

On peut comparer les chaleurs spécifiques des composés conjugués à celles des corps générateurs : le calcul s'exécute de la même manière que pour les volumes spécifiques; il fournit également des résultats approximatifs. Malheureusement les déterminations expérimentales susceptibles de vérifier ces calculs sont jusqu'ici très-peu nombreuses, et il existe entre les résultats fournis par les divers observateurs des divergences souvent considérables (1). D'ailleurs la chaleur spécifique des liquides varie beaucoup avec la température.

Je donnerai seulement deux exemples pour préciser les idées :

---

(1) REGNAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome IX, pages 348 et 324. — SCHROEDER, *Poggendorff's Annalen*, tome LII, p. 269. — ANDREWS dans *Jahresb.* von Kopp, für 1848, page 88. — KOPP, même recueil, für 1848, page 86. — FAVRE et SILBERMANN, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXVII, page 466.

La chaleur spécifique de 1 équivalent d'alcool = 0,617 (Andrews) × 46 = ...	28,3	28,3
Celle de 1 équival. d'éther = 0,517 (Andrews) × 37 =	19,1	
Celle de 1 équivalent d'eau = 1 × 9 = ...	9,0	
	28,1	28,1

La chaleur spécifique de 1 éq. d'éther acétique = 0,474 (Andrews) × 88 = ...	41,7	41,7
Celle de 1 équivalent d'alcool........................	28,3	
Celle de 1 équiv. d'acide acétique = 0,509 (K.) × 60 =	30,5	
	58,8	
Celle de 2 équivalents d'eau = ...	18,0	
	40,8	40,8

IV. — *Chaleurs de combustion.*

Les expériences de MM. Favre et Silbermann (1) permettent de comparer la chaleur de combustion des corps conjugués à celle des corps générateurs. On trouve ainsi que la chaleur de combustion d'un éther est très-voisine de la somme des chaleurs de combustion des corps qui l'ont formé : il est inutile de tenir compte de l'eau éliminée, corps complétement brûlé. Exemples :

La chaleur de combustion de 1 équivalent d'éther acétique = 6,293 × 88 = ...		553,8
Or celle de 1 équiv. d'alcool = 7,184 × 46 =	330,5	540,8
Et celle de 1 éq. d'ac. acétiq. = 3,505 × 60 =	210,3	

La chaleur de combustion de 1 équivalent d'éther méthylacétique = 5,342 × 74 = ...		395,3
Celle de 1 éq. d'esprit-de-bois = 5,307 × 32 =	169,8	380,1
Celle de 1 équivalent d'acide acétique......	210,3	

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXIV, pages 426 et suivantes. Je divise par 1,000 les résultats exprimés en calories.

La chaleur de combustion de 1 équivalent d'éther butyrique $= 7{,}091 \times 116 =$ 822,7
Celle de 1 équivalent d'alcool $=$ 330,5
Celle de 1 éq. d'ac. butyriq. $= 5{,}647 \times 88 =$ 496,9 } 827,4

La chaleur de combustion des éthers valérique, méthylbutyrique et méthylvalérique, amylvalérique et amylacétique est également voisine de la chaleur de combustion de leurs principes générateurs.

La chaleur de combustion de 1 équivalent d'alcool.... 330,5
Celle de 1 équivalent d'éther $= 9{,}028 \times 37 =$...... 334,0
Celle de 1 éq. de gaz oléfiant $= 11{,}858 \times 28 =$...... 332,0

La chaleur de combustion de 1 équiv. d'alcool amylique $= 8{,}959 \times 88 =$............................. 788,4
Celle de 1 équivalent d'amylène $= 11{,}491 \times 70 =$... 804,4

On peut remarquer encore que l'acide acétique, le gaz des marais et l'acétone, lesquels dérivent les uns des autres, et ne diffèrent que par des composés complétement brûlés (eau, acide carbonique), ont, à équivalents égaux, sensiblement la même chaleur de combustion :

La chaleur de combustion de 1 éq. d'acide acétique, $C^4H^4O^4 =$ 210,3
Celle de 1 équivalent de gaz des marais, $C^2H^4 = C^4H^4O^4 - C^2O^4$ $= 16 \times 13{,}063 =$.................................. 209,0
Celle de 1 équivalent d'acétone, $C^3H^3O = C^4H^4O^4 - CO^2 - HO$, $= 29 \times 7{,}303 =$.................................. 211,8

V. — *Indices de réfraction* (1).

On sait que le pouvoir réfringent d'un mélange de gaz est égal à la somme des pouvoirs réfringents de ses éléments. Cette formule s'applique également aux mélanges

(1) J'emploierai les indices déterminés par MM. Cahours et Becquerel (*Comptes rendus*, tome XI, page 867); Deville (*Comptes rendus*, tome XI, page 865, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome V, page 129) et Dellfs (*Jahresb.* von Kopp für 1854, page 26).

liquides (1), au moins d'une manière approximative. Sans vouloir en discuter ici la signification théorique, je l'emploierai comme une formule empirique applicable aux mélanges. J'appellerai *pouvoir réfringent spécifique* d'un corps le produit $\frac{P}{\delta}(n^2-1)$, P étant l'équivalent, δ la densité, n l'indice. Ce produit est la même chose que $V(n^2-1)$, V étant le volume spécifique.

Le pouvoir réfringent spécifique d'un éther est approximativement égal à la somme des pouvoirs réfringents spécifiques des corps générateurs, diminuée du pouvoir réfringent spécifique de l'eau éliminée.

Voici tous les exemples que j'ai pu réunir. Ils portent sur des indices compris entre 1,333 et 1,511. La faiblesse de cet intervalle rend les résultats moins démonstratifs.

Le pouvoir réfringent spéc. de l'alcool ($n = 1,363$ Dev.; 1,360 Dfs.) =	49,6	= 42,6
Le pouvoir de l'eau =	7,0	
D'où, d'après le calcul, $n = 1,353$ pour l'éther.		
Or l'indice de réfraction de l'éther, $n = 1,355$ Dellfs. (1,356 Dev.)		
Son pouvoir réfringent spécifique		43,0

(1) Voici une vérification que j'ai calculée avec les nombres donnés par M. Deville pour les mélanges d'eau et d'alcool :

	Indice	
	trouvé.	calculé.
Alcool absolu	1,363	"
Alcool renferm. 10 p. 100 d'eau.	1,365	1,366
» 20	1,366	1,368
» 30	1,365	1,367
» 40	1,363	1,365
» 45	1,363	1,365
» 50	1,362	1,364
» 60	1,359	1,359
» 70	1,354	1,354
» 80	1,347	1,347
» 90	1,341	1,340
Eau	1,333	»

On calcule de même les indices des mélanges d'eau et d'esprit-de-bois observés par le même auteur.

Le pouvoir de l'alcool = ... 49,6
Celui de l'ac. acétique (n = 1,375 Dev. ; 1,376 Dfs.). . . . 50,3

99,9 } 85,9
Celui de l'eau. . . . . 14,0 }
D'où, d'après le calcul, n = 1,364 pour l'éther acétique.
Or l'indice de l'éther acétique, n = 1,367 Dfs. (1,370 C. et Becq.)
Son pouvoir réfringent spécifique. 88,0

Le pouvoir de l'alcool. 49,6
Celui de l'ac. valériq., n = 1,395 Dfs. (1,406 C. et Becq.) 103,2

152,8 } 138,8
Celui de l'eau. . . . . 14,0 }
D'où, d'après le calcul, n = 1,388 pour l'éther valérique.
Or l'indice de l'éther valérique, n = 1,390 Dfs.
Son pouvoir réfringent spécifique. 139,4

Le pouv. de l'esprit-de-bois, n = 1,336 Dev. (1,327 Dfs.) 31,1
Celui de l'acide acétique. 50,3

81,4 } 67,4
Celui de l'eau. . . . . 14,0 }
D'où, d'après le calcul, n = 1,354 pour l'éther méthylacétique.
Or l'indice de l'éther méthylacétique, n = 1,358 Dfs. (1,363 Dev.)
Son pouvoir réfringent spécifique. 68,3

Le pouvoir de l'alcool amylique (n = 1,402 Dfs.). 103,9
Celui de l'acide acétique. 50,3

154,2 140,2
Celui de l'eau. 14,0
D'où, d'après le calcul, n = 1,392 pour l'éther amylacétique.
Or l'indice de réfraction de ce corps, n = 1,390 Dfs. (1,406 Cah. et Becq.)
Son pouvoir réfringent spécifique (Dfs.). 139,4

On peut également comparer les différences qui existent tre les pouvoirs réfringents spécifiques des composés

homologues. On trouve ainsi que cette différence est à peu près constante et égale à 18 unités :

Ainsi :

Alcool — esprit-de-bois = 49,6 — 31,1 = 18,5 (1);
Alcool amylique — esprit-de-bois = 103,9 — 31,1 = 72,8 : 4 = 18,2 ;
Éther acétique — éther formique = 88,0 — 69,4 = 18,5;
Éther valérique — éther formique = 139,4 — 69,4 = 70 : 4 = 17,5;
Éther pélargonique — éther formique = 213,1 — 69,4 = 143,7 : 8 = 18,0;
Acide valérique — acide acétique = 103,2 — 50,3 = 52,9 : 3 = 17,6.
Etc.

Je remarquerai que les pouvoirs réfringents des alcools vinique et amylique sont sensiblement égaux à ceux des acides acétique et valérique. M. Kopp a signalé la même relation entre leurs volumes spécifiques.

Voici une application des mêmes calculs à un cas tout à fait extrême : Connaissant la différence des pouvoirs réfringents spécifiques du chlorure et du bromure d'éthylène, le pouvoir du chlorhydrate liquide d'essence de térébenthine et la densité du bromhydrate liquide, on peut calculer l'indice de réfraction de ce dernier corps; on trouve ainsi $n = 1,515$. Or M. Deville a trouvé $n = 1,511$.

Les exemples propres à ces calculs sont assez nombreux et les vérifient en général dans les limites indiquées. D'ailleurs les nombres des divers expérimentateurs discordent parfois, sans doute en raison de la pureté des corps. Je ferai observer que chaque comparaison repose sur la détermination de huit données expérimentales dont chacune comporte des erreurs inévitables. De plus, il faudrait comparer les indices à des températures correspondantes,

(1) Alcool — eau = 49,6 — 14 = 35,6 : 2 = 17,8.

(2) Voici les données de ce calcul :

Chlorure d'éthylène.	$C^4 H^4 Cl^2$:	δ = 1,256 —	n = 1,446
Bromure..........	$C^4 H^4 Br^2$:	2,163 —	1,534
Chlorhydrate.......	$C^{20} H^{17} Cl$:	1,017 —	1,488
Bromhydrate.......	$C^{20} H^{17} Br$:	1,279	"

enfin la viscosité, dont M. Deville a signalé l'influence, ainsi que le pouvoir dispersif, doivent exercer une influence tout individuelle. Cependant on a pu voir, par les exemples cités plus haut, que l'indice de réfraction d'un corps conjugué peut être déduit approximativement de l'indice des corps générateurs.

L'ensemble de ces faits relatifs aux diverses propriétés physiques des corps, telles que chaleurs spécifiques, densités, points d'ébullition, indices de réfraction, etc., concourt à montrer toute l'importance que possède l'équivalent des corps dans les diverses théories physiques et plus particulièrement dans celle de la chaleur. En réfléchissant sur les autres propriétés physiques qui dépendent de la masse relative des corps et non de conditions individuelles, on pourrait sans doute découvrir d'autres relations fondées sur les mêmes idées.

Toutes ces relations ne sauraient être qu'approximatives, car les propriétés physiques sont fonction non-seulement de l'équivalent, mais aussi de plusieurs autres variables, comme M. Regnault l'a exprimé si nettement à l'occasion des chaleurs spécifiques; et l'on ne saurait rattacher ces propriétés par quelque loi absolue à l'une de ces variables prise isolément.

Pour que les points d'ébullition, les densités et les autres propriétés physiques des corps pussent être liés d'une manière rigoureuse à leur équivalent, il serait nécessaire que l'état moléculaire de ces corps fût tout à fait comparable. C'est ce que nous montre l'étude comparée de certains composés, tels que l'éther méthylacétique et l'éther éthylformique par exemple. Mais cette hypothèse ne se réalise presque jamais.

Toutefois les composés organiques conjugués analogues aux éthers et aux corps gras sont formés d'ordinaire sous l'influence d'affinités faibles et peu propres à exercer une perturbation profonde dans l'état des corps générateurs. Ils

pourront en différer assez peu au point de vue de leur état moléculaire pour permettre de calculer certaines de leurs propriétés physiques par comparaison avec celles des corps générateurs. En effet, dans ces conditions, les diverses variables qui déterminent les propriétés physiques des corps composants, n'éprouvent presque aucun changement au moment de la combinaison : tout dépend sensiblement de l'équivalent. D'où résultent deux genres de relations. Dans les unes, on déduit les propriétés du corps composé, de celles des corps générateurs. Dans les autres, on se fonde sur ce principe que les petites variations d'une fonction tendent à devenir proportionnelles aux petites variations d'une variable, lorsque cette variable change seule d'une manière sensible ; et on regarde les différences entre les propriétés physiques des corps d'une même série comme proportionnelles aux différences des équivalents (relations de Kopp).

Ces généralités, entendues d'une manière approximative, comprennent un nombre immense de faits, et ne souffrent guère d'exception. Aussi peut-il être utile d'appeler l'attention sur ces idées, que je regarde plutôt comme probables que comme démontrées. Dans tous les cas, je le répète, il s'agit non de lois absolues, incompatibles avec le phénomène de la combinaison, mais simplement de relations approximatives. Si ce point de vue est accepté, le degré de l'approximation pourra jeter un grand jour sur les modifications imprimées aux corps dans l'acte de la combinaison. Du reste, ces relations envisagées d'une manière empirique ne sauraient être que d'un grand secours dans la recherche et dans l'étude des combinaisons nouvelles : c'est ce qui m'a décidé à publier les développements qui précèdent.

Extrait des *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER, rue du Jardinet, 12.